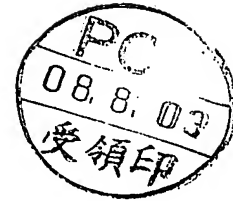


委任状



平成15年 8月 4日

私儀 弁理士 小杉 佳男

弁理士 山田 正紀

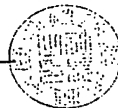
を代理人と定めて、下記の権限を委任します。

1. 特許協力条約に基づく国際出願に関する一切の件
2. 上記出願及び指定国の指定を取り下げる件
3. 上記出願についての国際予備審査の請求に関する一切の件並びに
選択国の選択を取り下げる件

あて名 東京都台東区蔵前2丁目17番4号

名 称 川鉄鉱業株式会社

代表者 山本 貞一





優先権証明願 (P C T)

特許庁長官 殿

1. 出願番号

特願 2002-235820

2. 請求人

識別番号 100079175

住 所 〒105-0003

日本国東京都港区西新橋 3 丁目 3 番 3 号

ペリカンビル 4 階

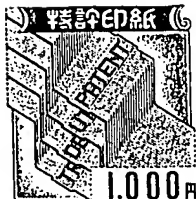
氏 名 (7917) 弁理士 小杉 佳男

電話番号 3578-1021



3. 出願国名 P C T

(1,400 円)



明細書

ニオブ合金粉末、固体電解コンデンサ用アノード及び固体電解コンデンサ

技術分野

本発明は、ニオブ合金粉末、その粉末を用いて形成した固体電解コンデンサ用アノード及び固体電解コンデンサに関するものである。

背景技術

従来、電解コンデンサのアノードにはタンタル粉末が用いられてきたが、生産量が少なく、価格が安定しないなどの問題を持っていた。近年、埋蔵量も多く安価なニオブを電解コンデンサの陽極（アノード）に用いようとする動きが加速している。

静電容量の大きい電解コンデンサを製造するためにアノードの材料であるニオブ粉末の粒子径を小さくすると、ニオブ焼結体を製造するときの焼結挙動が変化する。具体的には焼結時の収縮の温度依存性が大きくなると共に、焼結体内の空孔が小さくなってしまう。このことによって、コンデンサを製造する場合に加熱炉の温度分布による製品の静電容量の偏差を生ずるとともに、陰極に用いる導電性樹脂等の充填が困難となる。従って、粒子径が小さく、かつ、焼結挙動の温度依存性が小さいニオブ粉末が必要となる。さらにニオブ粉末を用いたコンデンサは、一般にタンタル粉末を用いたコンデンサに比べ、漏れ電流が大きく、かつ、高温下での特性劣化が大きいという問題がある。

タンタルに窒素、珪素、リン、ホウ素等を添加した弁作用金属の粉末からなる固体電解コンデンサがある。（例えば、特許文献 1 参照。）また、タンタルにリン、イオウ、珪素、ホウ素、窒素等を添加して焼結速度を抑える技術がある（例えば、特許文献 2 参照。）。

これらの技術では、対象としている粉末の粒子は比較的大きく、高静電容量を目指した粒子径の小さいニオブ粉末に対しては、これらの技術をそのまま適用することはできない。

(特許文献 1)

米国特許 3 8 2 5 8 0 2 号公報 (コラム 2、1 3 行～1 9 行)

(特許文献 2)

米国特許 4 5 4 4 4 0 3 号公報 (コラム 2、5 1 行～6 1 行)

発明の開示

本発明は、ニオブコンデンサにおける上記問題を解決したニオブ合金粉末を提供する。本発明の目的は、ニオブ合金粉末の焼結挙動の温度依存性を改善し、酸化皮膜の熱安定性を高めることによって、漏れ電流が少なくかつ高静電容量のコンデンサを作るためのニオブ合金粉末を提供することである。また本発明の別の目的は、このニオブ合金粉末を用いた固体電解コンデンサ用アノード及び固体電解コンデンサを提供することである。

本発明は、モリブデン：0. 0 0 2～2 0 質量%、クロム：0. 0 0 2～2 0 質量%、タングステン：0. 0 0 2～2 0 質量%、リン：0. 0 0 2～5 質量%、ホウ素：0. 0 0 2～5 質量%のいずれか一種以上を含有し、さらに、水素：0. 0 0 5～0. 1 0 質量%を含有し、残部が実質的にニオブからなり、粉体の比表面積が $1 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、水銀圧入法による測定で、 $0. 2 \text{ ml/g}$ 以上の累積細孔容積を有し、累積細孔容積の全体に対して $1 \mu\text{m}$ 以下の直径を有する細孔の容積の累積値が1 0 %以上、 $10 \mu\text{m}$ 以下の直径を有する細孔の容積が4 0 %以上を占めていることを特徴とするニオブ合金粉末である。

モリブデン、クロム、タングステンを0. 0 0 2～2 0 質量%、リン、ホウ素を0. 0 0 2～5 質量%のいずれか一種以上を含有させ、さらに水素：0. 0 0 5～0. 1 0 質量%を含有させることによって、焼結時の温度依存性が改善され、固体電解コンデンサ製造に適したニオブ合金粉末が得られる。また、これらの元素を添加したニオブ合金粉末では漏れ電流の値が低下する効果が得られる。

モリブデン、クロム、タングステン、リン、ホウ素の各成分の範囲は、上記下限を外れると焼結時の温度依存性を抑制する効果が得られず、上記上限を超えると漏れ電流が増加しコンデンサの性能が劣化する。従って、各成分範囲は上記のように規定した。また水素を適量に制御したニオブ合金粉末は、プレス成形性が

改善され、プレス後の二次粒子の境界が見えなくなり、成型体エッジの欠けが発生しなくなる。よって、水素を添加しないニオブ合金粉末に比べ成形性を改善することができ、好適である。

粉体の比表面積は、 $1 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましい。比表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満では静電容量が小さなコンデンサしか製造できず、 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると一次粒子が細くなりすぎ、コンデンサとして用いる場合の耐圧が確保できない。従って、実用的なコンデンサを得るために、比表面積は上記のように限定される。

また、細孔容積が 0.2 ml/g 未満であったり、累積細孔容積の全体に対して $1 \mu\text{m}$ 以下の細孔容積の累積が 10% 未満であったり、 $10 \mu\text{m}$ 以下の細孔容積が 40% 未満の場合には、焼結が進みやすくなり、焼結体の表面積が小さくなる、すなわちコンデンサの静電容量が小さくなるという問題がある。さらに、焼結が進むことにより、細孔がさらに小さくなりコンデンサの陰極を形成する時に導電性樹脂等を充填することができなくなるという問題が生じる。なお細孔容積の測定は水銀圧入法を用いる。

上記ニオブ合金粉末において、さらに、窒素： $0.005 \sim 1$ 質量%を含有させると、化成処理で生成したニオブ酸化物中の酸素の移動を妨げることができて、長期安定性、耐熱性が向上するので好適である。

また、上記ニオブ合金粉末は、一次粒子が凝集した二次粒子の平均粒子径が $10 \sim 200 \mu\text{m}$ であると、一次粒子が微細粒子であっても成形性を維持することができる。

本発明によれば、固体電解コンデンサに用いるニオブ合金粉末の比表面積と細孔分布を一定範囲内に調整すること、及び特定の成分を加えることにより、固体電解コンデンサを焼結する時の温度依存性を小さくすることができると共に、コンデンサの漏れ電流を低減することができる。従って、本発明のニオブ合金粉末を用いて、高静電容量を有し漏れ電流の小さい固体電解コンデンサ用アノード及び固体電解コンデンサを製作することができる。

図面の簡単な説明

図1は、実施例及び比較例の静電容量の測定値の分布を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下本発明の実施の形態を説明する。

本発明のニオブ合金粉末の製造はCVD装置等で行うことができる。原料としてクロム、モリブデン、タングステン、リン、ホウ素の各々の化合物等を適宜塩化ニオブ中に混合し、水素ガスを用いて還元することにより、ニオブ合金粉末を製造した。

一次粒子の粒子径及び空孔径はCVD装置で反応させるときの原料の滞留時間、温度等やその後の熱処理条件をコントロールすることで以下の粉体特性をもつように適当な径に制御することができる。粉体の比表面積は、 $1 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ とする。 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満では容量が小さなコンデンサしか製造できず、 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると一次粒子が細かくなりすぎコンデンサとして用いる場合の耐圧が確保できない。

また、累積細孔容積が 0.2 ml/g 以上とし、累積細孔容積の全体に対して $1 \mu\text{m}$ 以下の直径を有する細孔の容積の累計が10%以上、 $10 \mu\text{m}$ 以下の直径を有する細孔容積が40%以上になるようにする。こうすることによって、焼結が速く進みすぎて表面積が小さくなることによるコンデンサの静電容量が小さくなる問題や、コンデンサの陰極形成時に導電性樹脂等が充填できなくなる問題を防止することができる。なお細孔容積の測定は水銀圧入法を用いる。モリブデン、タングステン、クロム、リン、ホウ素の分析は、フッ化水素酸および硝酸または硫酸を加え、水浴上で加熱分解しICP分析装置で分析を行う。

(実施例)

以下に実施例をあげて本発明の具体例を説明する。

ニオブ原料として五塩化ニオブを使用し、水素還元によってニオブ合金粉末を作成した。その際に、ニオブ原料中にモリブデン、タングステン等の塩化物を添加し、成分を調整した。さらに、アルゴンガス雰囲気中で $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ の熱処理を行ない、粉末の粒子径、細孔容積をコントロールした。このニオブ合金粉末を用いてペレットを作成し、以下の方法で固体電解コンデンサを製作した。

0.1 gのニオブ合金粉末に陽極に用いる $\phi 0.3 \text{ mm}$ のニオブ線材を埋め込

み、嵩密度 3000 kg/m^3 にプレス成型してペレットを作成した。作成したペレットは、炉内圧 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の雰囲気中で、 $1100 \sim 1400^\circ\text{C}$ で焼成した。その焼成したペレットを 0.8 質量% のリン酸水溶液に浸漬させ、 20 V の電圧を 4 時間印加し、化成皮膜を生成させた。

その後 40 質量% の硫酸溶液中でニオブコンデンサの静電容量の測定及び漏れ電流の測定を行った。漏れ電流は、 14 V 印加時の 5 分後の値を測定し、静電容量は 1.5 V のバイアスをかけた状態での 120 Hz の値を測定した。結果を C V 値で評価した。表 1 にこれらの結果をまとめて示した。

さらに、上記のようにして化成処理を行ったサンプル $E-1 \sim E-5$ 、 $C-1 \sim C-5$ に、他方の電極（陰極）材料としてポリピロールを焼結体内部に充填した。さらにカーボンペースト及び銀ペーストを積層した後、リードフレームに搭載し、その後エポキシ樹脂で封入しコンデンサを作成した。このコンデンサの静電容量も 1.5 V のバイアスをかけた状態での 120 Hz の値を測定した。図 1 に実施例及び比較例の静電容量 (μF) の測定値の分布を示した。図中 $E1 \sim E5$ は実施例、 $C1 \sim C5$ は比較例である。

(表 1)

(表1)

	細孔 容積	1 μm 以下 の細孔 容積率		10 μm 以下 の細孔 容積率		粉体の 比表面積	二次 粒子径	Mo	Cr	W	P	B	N	H	Wet 測定*) CV 値	Wet 測定*) 漏れ電流
		ml/g	%	%	%	m^2/g	μm	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	$\mu\text{F} \cdot \text{V/g}$	$\mu\text{A}/\mu\text{F}$
E-1 実施例 1	0.53	17	42			4.5	35	5.23	0.001	0.001	0.001	0.001	0.02	0.035	158400	0.0023
E-2 実施例 2	0.46	26	56			11.3	78	0.001	2.58	0.001	0.001	0.001	0.002	0.54	238000	0.0025
E-3 実施例 3	0.75	35	60			3.3	46	0.001	0.001	17.5	0.001	0.001	0.03	0.021	164000	0.0018
E-4 実施例 4	0.81	24	46			6.5	172	0.002	0.001	0.001	0.33	0.001	0.052	0.035	186000	0.0034
E-5 実施例 5	0.29	18	55			2.6	108	0.001	0.001	0.001	0.001	1.21	0.12	0.028	154000	0.0018
C-1 比較例 1	0.18	28	54			3.7	62	0.001	3.25	0.001	0.001	0.001	0.03	0.003	188000	0.0032
C-2 比較例 2	0.54	9	33			2.5	8	3.8	0.001	0.001	0.001	0.001	0.02	0.032	175000	0.0017
C-3 比較例 3	0.35	33	57			0.9	93	25.8	0.001	0.001	0.001	0.001	0.02	0.019	92000	0.0285
C-4 比較例 4	0.65	35	43			3.4	102	0.001	0.001	0.001	6.84	0.001	0.02	0.015	185000	0.0324
C-5 比較例 5	0.77	19	42			2.8	87	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.02	0.23	161000	0.0016

*) 「Wet 測定」は 40 質量%の硫酸溶液中での測定であることを示す。

ペレットの焼成前後の形状変化より計算したシュリンケージ（収縮）は、空孔径を制御することにより改善された。さらに、モリブデン、タングステン、クロム、リン、ホウ素含有量が所定の範囲内では、シュリンケージの温度依存性が小さくなり、静電容量が大きく、かつ、漏れ電流が抑制された。これらの元素を所定の範囲を超えて添加した場合は漏れ電流の値が大きくなった。またこれらのペレットを用いて製作したコンデンサの静電容量を調べたところ、本発明の範囲を外れたサンプルでは、静電容量が不十分なものの発生確率が50%であった。これはペレット焼成時の収縮により空孔が融着するかまたは小さくなり、ポリピロールの充填がうまく行えなかったためと考えられる。

請求の範囲

1. モリブデン：0.002～20質量％
クロム：0.002～20質量％
タングステン：0.002～20質量％
リン：0.002～5質量％
ホウ素：0.002～5質量％

のいずれか一種以上を含有し、さらに

水素：0.005～0.10質量％

を含有し、残部が実質的にニオブからなり、粉体の比表面積が $1 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、水銀圧入法による測定で、 0.2 ml/g 以上の累積細孔容積を有し、累積細孔容積の全体に対して $1 \mu\text{m}$ 以下の直径を有する細孔の容積の累積が10%以上、 $10 \mu\text{m}$ 以下の直径を有する細孔の容積が40%以上を占めていることを特徴とするニオブ合金粉末。

2. さらに、

窒素：0.005～1質量％

を含有することを特徴とする請求項1記載のニオブ合金粉末。

3. 凝集した二次粒子の平均粒子径が $10 \sim 200 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1に記載のニオブ粉末。
4. 凝集した二次粒子の平均粒子径が $10 \sim 200 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項2に記載のニオブ粉末。
5. 請求項1に記載のニオブ合金粉末を原料とする焼結体であることを特徴とする固体電解コンデンサ用アノード。
6. 請求項2に記載のニオブ合金粉末を原料とする焼結体であることを特徴とする固体電解コンデンサ用アノード。
7. 請求項3に記載のニオブ合金粉末を原料とする焼結体であることを特徴とする固体電解コンデンサ用アノード。
8. 請求項1に記載のニオブ合金粉末を原料とする焼結体をコンデンサ内部に

アノードとして形成してなることを特徴とする固体電解コンデンサ。

9. 請求項2に記載のニオブ合金粉末を原料とする焼結体をコンデンサ内部にアノードとして形成してなることを特徴とする固体電解コンデンサ。

10. 請求項3に記載のニオブ合金粉末を原料とする焼結体をコンデンサ内部にアノードとして形成してなることを特徴とする固体電解コンデンサ。

要約書

焼結挙動の温度依存性を改善しつつ、ニオブ酸化皮膜の熱安定性を高めることにより、漏れ電流が少なく、かつ、高容量の固体電解コンデンサを作るためのニオブ合金粉末を提供する。ニオブ合金粉末は、それぞれ0.002～20質量%のモリブデン、クロム、タングステン、0.002～5質量%のリン、ホウ素のうちいずれか一種以上を含有し、さらに水素：0.005～0.10質量%を含有し、残部が実質的にニオブからなり、粉体の比表面積が $1\sim 20\text{ m}^2/\text{g}$ 、累積細孔容積が 0.2 ml/g 以上、累積細孔容積の全体に対する $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の直径を有する細孔の容積の累積が10%以上、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の直径を有する細孔の容積が40%以上とする。

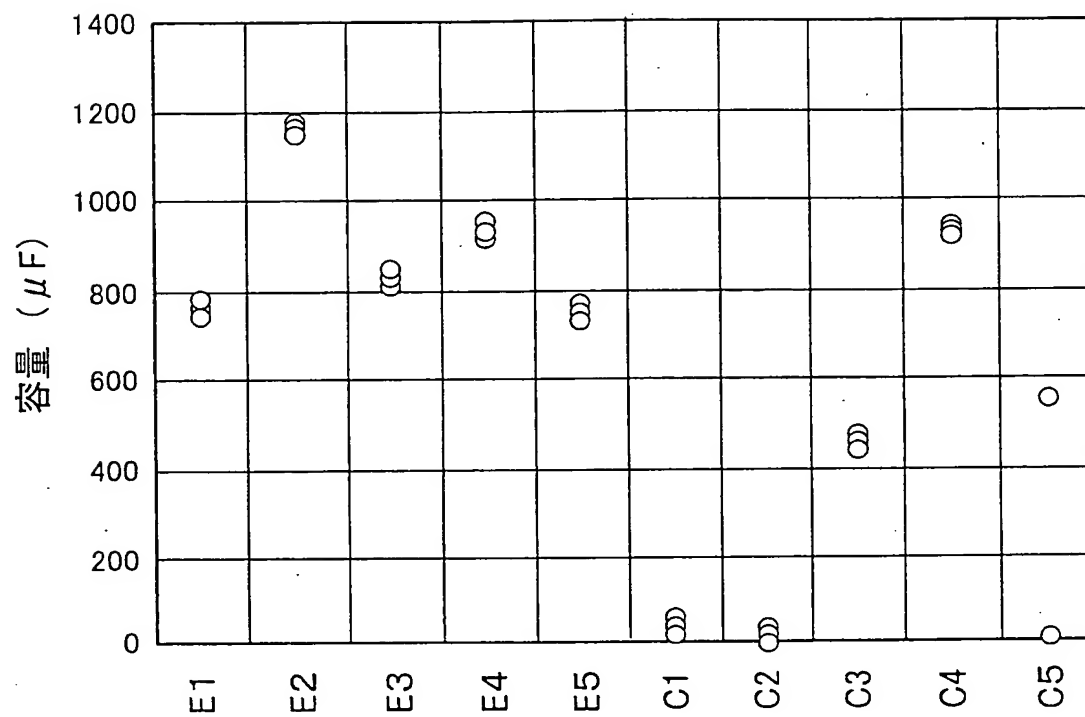


Fig. 1